

666

油 化 学

報 文

ポリアルキレンオキシド付加型アニオン界面活性剤
水溶液の物性

辻井 薫・岡橋 憲司・竹内 節

花王石鹸株式会社研究部(栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽 2606)

Physicochemical Properties of Anionic Surfactants with
Poly(oxyalkylene) Group in Water

Kaoru TSUJII, Kenji OKAHASHI, and Takashi TAKEUCHI

Tochigi Research Laboratories, Kao Soap Company,
(2606, Akabane, Ichikai-machi, Haga-gun, Tochigi)

Some physicochemical properties of sodium alkylpoly(oxyalkylene) sulfates, especially of the surfactants with poly(oxypropylene) group, in aqueous solutions have been studied, and the following results are obtained: 1) the Krafft point of the surfactant containing poly(oxypropylene) group in the molecule is lower than that of the corresponding alkylpoly(oxyethylene) sulfate, 2) accordingly, the tolerance of the surfactants for calcium ions (hard water) is excellent, 3) the interfacial tensions between oil and aqueous solutions of the surfactants are markedly depressed upon the addition of CaCl_2 or MgSO_4 , 4) clouding phenomena similar to the nonionic surfactant solutions are found at relatively high concentrations of inorganic salts, 5) addition compound formation of the surfactants with some zwitterionic surfactants is observed in the hydrated solid phases below their Krafft points, and 6) the cmc values of the surfactants are lower than those of the corresponding alkylpoly(oxyethylene) sulfates. The above observations of 1)~4) originate from the low Krafft point of the surfactant with poly(oxypropylene) group. The clouding phenomena are of special interest among them, since no observation has been reported on the clouding of anionic surfactant solutions. The phenomena may be explained, when considered that the surfactants are salted-out and separated as liquid surfactant phases, because of their very low Krafft temperatures. The effects of poly(oxyalkylene) group introduced into the anionic surfactant molecules on their cmc are discussed quantitatively, employing the theory presented by Matsumoto and Tokiwa.

1 結 言

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩や硫酸アルキル塩等はそのカルシウム塩のクラフト点が高く、硬水の中ではキレート剤なしで使えないことはよく知られている。その様なキレート剤として縮合リン酸塩が最も一般的であり、洗剤特に衣料用洗剤に使用されてきた。しかしながら、近年湖沼等の富栄養化が問題となり、縮合リン酸塩の使用が制限されつつある。従ってキレート剤を必要としない、硬水中で使可能な界面活性剤を見出すことは非常に重要な課題である。この様な観点から、現在比較的少量に使用されている界面活性剤の Na 塩、

Ca 塩及びそれらの混合物のクラフト点が測定され、硫酸アルキルポリオキシエチレン塩が最も耐硬水性に優れていることが報告されている^{1)~4)}。本研究では、より優れた耐硬水性を示す界面活性剤を見出す目的で、硫酸アルキルポリオキシエチレン塩のオキシエチレン部分の全部もしくは一部分をオキシプロピレン基に代えたアニオン界面活性剤の水溶液物性を調べ、硫酸アルキルポリオキシエチレン塩の物性と比較した。硫酸アルキルポリオキシプロピレン=ナトリウム水溶液の物性については既にいくつかの報告が見られるが^{5)~7)}、本報ではそれらの報告で取り上げられなかった新しい物性を測定するとともに、cmc についてはオキシエチレン基とオキシプロ

ロピレン基の違いを定量的に表す目的で若干の熱力学的考察を加えた。また、比較的高濃度の無機塩の存在下において、これらのアニオン界面活性剤が非イオン界面活性剤と同様の曇り点を示すという珍しい現象を見いだしたが、この現象についても多少の考察を行った。

2 実 験

2.1 試料

出発原料である高級アルコール(いずれも純度98%以上)にプロピレンオキシド(以下POと略記)をKOHの触媒によって付加した。PO付加後、更にエチレンオキシド(EO)を付加する場合も同じくKOH触媒を用いた。EOのみを付加する場合にはSnCl₄触媒によって行った。この方法によれば、EO付加モル数分布がKOH触媒によるPO付加モル数分布と極めて近くなる。この様にして得られた高級アルコールのアルキレンオキシド付加物をクロロ硫酸によって硫酸エステル化し、NaOHで中和した。得られた硫酸アルキルポリオキシアルキレン・ナトリウムのうち結晶化の可能なものは結晶として取り出した後、熱エタノールに溶解・結晶化を繰り返して副生する無機塩を除去した。結晶化の不可能な長いポリオキシアルキレン鎖を有する界面活性剤の場合には、中和した水溶液をそのまま試料とした。この場合、含まれるNaCl及びNa₂SO₄はおおの1.5%, 0.5%程度であった。なお、本界面活性剤に対しては以後R_nP_mE_sSの様な略記号を用いる。ここでRは直鎖アルキル基を、nはその炭素数を表す。またP, EはおおのPO, EO基であり、p, qはそれらの付加モル数を示す。N-ヘキサデシルスルホベタイン[α -C₁₆H₃₃-N(CH₂)₃-CH₂CH₂CH₂SO₃⁻; R₁₆SB], N-デシルベタイン[α -C₁₀H₂₁-N(CH₂)₃-CH₂COO⁻; R₁₀NB], N-ドデカノイルジエタノールアミド[C₁₂H₂₅CON(CH₂CH₂OH)₂; R₁₂DEA]はいずれも以前の研究に用いたものと同一試料である。無機塩類は特級試薬をそのまま使用した。また水はイオン交換した後、蒸留して用いた。

2.2 クラフト点測定及び耐硬水性試験

クラフト点は1.0wt%界面活性剤の溶解温度から求めた。試験管に試料溶液を入れ、恒温水そう中で激しくかくはんしながら、上昇速度が1°C/minを越えない程度に徐々に昇温した。この様にして求めたクラフト点の値の再現性は±0.3°C以内におさまっていた。界面活性剤の水と固体と溶液との平衡を完全なものにするために、試料は一度高温が溶解させた後、再度冷却して水と結晶を析出させた。過冷却のために、0°C付近の温度に放置しただけでは結晶の析出しない場合がしばしば見られた。この様な場合には試料溶液の凍結・融解を繰り返

して結晶を析出させた。

耐硬水性試験は一定濃度(1.0wt%)の界面活性剤を1.0, 10, 100, 1000mM濃度のCaCl₂溶液に溶解し、-5°C, 5°C, 20°C, 40°Cの各温度で2週間放置した後、試料溶液の状態を肉眼で観察することによって行った。

2.3 cmc 測定

cmcは表面張力法によって決定した。表面張力は液滴法により、25°Cで測定した。

2.4 界面張力の測定

界面張力の測定はSpinning-drop法¹⁾(宮本製作所製、モデルSDT-100)により行った。所定の界面活性剤水溶液と油(コーンサラダ油及び流動パラフィン)を混ぜ、よく振とうする。その後数時間放置して両相を平衡にした後、遠心機で油相と水相を分離する。この平衡に達した油相と水相を用い、その両相間の界面張力を測定した。

2.5 曇り点の測定

界面活性剤(R_nP_mS及びR_nE_sS)濃度を25mMと一定にし、種々の塩濃度の溶液を調整した。試料溶液を恒温水そう中で徐々に昇温し、濁り始める温度を測定した。非イオン界面活性剤の場合と同様に狭い温度領域で濁りが急激に現れるので、曇り点の決定は容易である。

3 結 果

3.1 クラフト点及び耐硬水性

クラフト点の測定結果をTable-1に示す。Table-1より明らかな様に、PO付加型アニオン界面活性剤のクラフト点はEO付加型のそれよりも低いことがわかる。PO基の導入によるクラフト点の低下はPO付加型アニオン界面活性剤の低温安定性の良さを示し、また耐硬水性の良さを示唆するものである。

クラフト点が0°Cより低く、測定不可能なものについては耐硬水性試験を行った。その結果をTable-2に示す。いずれの界面活性剤もCaCl₂ 100mMまでは全く

Table-1 Krafft points of sodium alkyl- or alkylpoly(oxyalkylene) sulfates.

Surfactant	Krafft point ^{a)} (°C)
Sodium dodecyl sulfate	16 ^{b)}
R ₁₂ E ₁ S	11
R ₁₂ P ₁ S	~ 0
Sodium hexadecyl sulfate	45 ^{b)}
R ₁₆ E ₁ S	35
R ₁₆ P ₁ S	28
Sodium octadecyl sulfate	56 ^{b)}
R ₁₈ E ₁ S	49
R ₁₈ P ₁ S	41

a) measured with the 1.0 wt% aqueous solution of the surfactant.

b) Data taken from Ref. (5)

Table-2 Applicability of $R_{12}P_nE_mS$ in aqueous $CaCl_2$ solutions.

Surfactant	$CaCl_2$ conc. (mM)	Appearance of test solution ^{a)}			
		-5 °C	5 °C	20 °C	40 °C
$R_{12}P_1E_1S$	1	○	○	○	○
	10	○	○	○	○
	100	○	○	○	○
	1,000	X (cryst.)	○	X (lip.)	X (lip.)
$R_{12}P_2S$	1	○	○	○	○
	10	○	○	○	○
	100	○	○	○	○
	1,000	○	○	X (lip.)	X (lip.)
$R_{12}P_3E_1S$	1	○	○	○	○
	10	○	○	○	○
	100	○	○	○	○
	1,000	○	○	X (lip.)	X (lip.)
$R_{12}P_4E_1S$	1	○	○	○	○
	10	○	○	○	○
	100	○	○	○	○
	1,000	○	○	○	○
$R_{12}P_5E_1S$	1	○	○	○	○
	10	○	○	○	○
	100	○	○	○	○
	1,000	○	○	○	X (lip.)

a) ○: clear solution, X: turbid solution or two-phase separation

The indication in the bracket, (cryst.) or (lip.), shows the separated phase is crystalline or liquid surfactant, respectively.

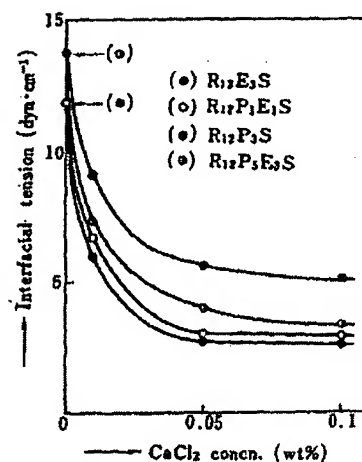
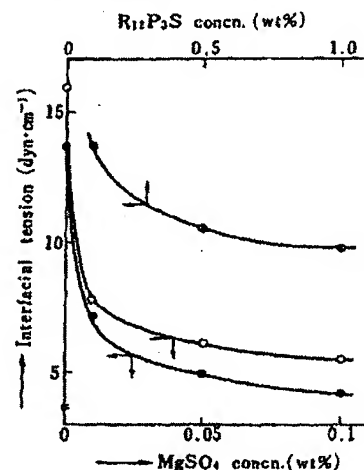
Table-3 The observed and calculated cmc values of $R_{12}P_nE_mS$.

Surfactant	cmc (mM)	
	Observed	Calculated
$R_{12}P_1E_1S$	2.12	2.41
$R_{12}P_2S$	1.08	1.06
$R_{12}P_3E_1S$	0.90	1.25
$R_{12}P_4E_1S$	0.77	1.29
$R_{12}P_5E_1S$	0.59	0.97

濁りを生じず、均一透明な溶液である。1000 mM $CaCl_2$ 溶液中の $R_{12}P_nE_mS$ は低温 (-5°C) で結晶が分離し、高温で液体が分離している。低温側の分離はクラフト点の原因であるが、高温側の液体分離は非イオン界面活性剤の曇り点現象と同様の現象であると考えられる。これについてはいずれ後に詳しく述べる。

3-2 cmc

cmc の測定結果は Table-3 の中央欄に示す。硫酸アルキルポリオキシエチレン塩の場合と同様に⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾、アルキレンオキシド付加モル数の増加とともに cmc の値は小さくなるのがわかる。付加モル数の増加による

Fig.-1 Interfacial tension between corn salad oil and aqueous surfactant solution (0.1 wt%) plotted against $CaCl_2$ concentration.Fig.-2 Interfacial tension of liquid paraffin (○) and corn salad oil- $R_{12}P_3S$ (0.1 wt%) solution (●) as a function of $MgSO_4$ concentration, and of corn salad oil- $R_{12}P_3S$ solution plotted against $R_{12}P_3S$ concentration (◐).

cmc 減少の程度は PO 付加物の方が大きい、これについては次章で定量的に解析する。

3-3 界面張力

各種界面活性剤 (0.1 wt%) 水溶液とコーンサラダ油との間の界面張力に及ぼす $CaCl_2$ 濃度の影響を Fig.-1 に示す。 $CaCl_2$ の添加は界面張力を著しく下げ、界面活性剤の能力を高めることがわかる。また $R_{12}E_3S$ に比べ、PO 基の導入された界面活性剤の界面張力低下能は

第30巻第9号(1981)

559

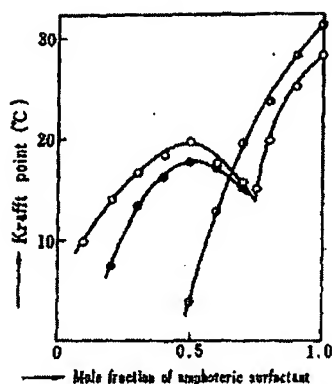


Fig. 3 The Krafft point vs. composition curves of $R_{11}P_1E_1S$ - $R_{11}NB$ (●), $R_{11}P_1E_1S$ - $R_{11}SB$ (○) and $R_{11}P_1E_1S$ - $R_{11}DEA$ (⊙) systems.

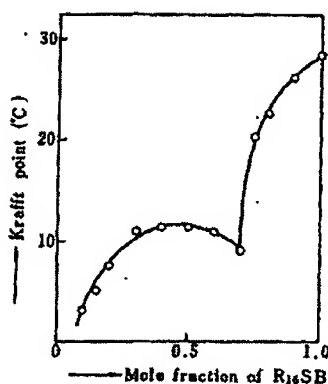


Fig. 4 The Krafft point vs. composition curve of $R_{11}P_1E_1S$ - $R_{11}SB$ system.

大きく、より優れた界面活性剤であることが予想される。Fig. 2 に $R_{11}P_1S$ の濃度と界面張力の関係 (添加塩なし)、及び $R_{11}P_1S$ (0.1 wt%) に $MgSO_4$ を添加した場合の界面張力の値を示す。 $MgSO_4$ の添加は界面活性剤濃度を増すよりもはるかに効果の大きいことがわかる。 $CaCl_2$ や $MgSO_4$ の様な多価金属塩の添加によって界面活性剤の能力を増加させる手法は、耐硬水性の優れた界面活性剤でないととれないことは言うまでもない。この意味でも、クラフト点の低い本界面活性剤は実用上有用であると考えられる。

3.4 両性界面活性剤との分子間化合物形成

$R_{11}P_1E_1S$ /両性界面活性剤 ($R_{11}NB$, $R_{11}SB$, $R_{11}DEA$) 混合物のクラフト点-組成曲線を Fig. 3 に示す。図からわかる様に $R_{11}NB$, $R_{11}SB$ との混合物ではクラフト点に極大が見られる。この極大は、クラフト点以下の温度で析出した固体 (水和結晶) 相中で $R_{11}P_1E_1S$ と両性界

面活性剤との間に分子間化合物が形成されることを意味する¹⁾。一方 $R_{11}DEA$ との混合物では、クラフト点に極大は見られず、分子間化合物の形成はないものと思われる。 $R_{11}P_1S$ と $R_{11}SB$ との混合物の同様の図を Fig. 4 に示す。 $R_{11}P_1S$ の場合もクラフト点に極大が見られ、分子間化合物が形成されていることがわかる。

3.5 無機塩存在下での曇り点現象

緒言でも述べた様に、本界面活性剤はアニオン界面活性剤であるにもかかわらず、塩の存在下において曇り点を示すという非常に珍しい現象が見いだされた。

Fig. 5 に塩として $NaCl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$ を使用した時の $R_{11}P_1S$ の曇り点-塩濃度曲線を示す。また Fig. 8 には

$R_{11}E_1S$ の同様の図を示した。PO 付加型界面活性剤の曇り点の方が EO 付加物よりも低い塩濃度で現れることがわかる。なお、曇り点以上の温度で白濁した溶液を静置しておくと、やがて透明な二相の液体に分離するが、これも非イオン界面活性剤の場合と同じである。

4 考 察

本研究で取り上げた物性のうち、クラフト点、耐硬水性、塩存在下での曇り点現象、両性界面活性剤との分子間化合物形成はいずれもクラフト点に関連する性質であるので以下にまとめて考察する。また cmc については節を改めて、PO と EO の差異を定量的に考察する。

4.1 クラフト点に関連する物性

クラフト点は界面活性剤の水への溶解度が急激に増加する温度としてよく知られており、界面活性剤水和固体の融点であると考えられている¹²⁻¹⁴⁾。従って界面活性

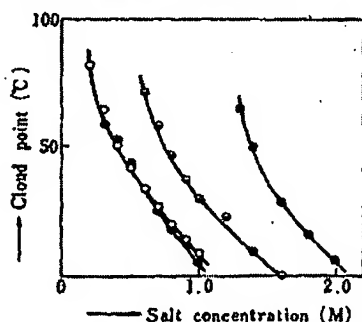


Fig. 5 The cloud point of aqueous $R_{11}P_1S$ solutions in the presence of $NaCl$ (○), $MgCl_2$ (●), $CaCl_2$ (○), and $AlCl_3$ (●).

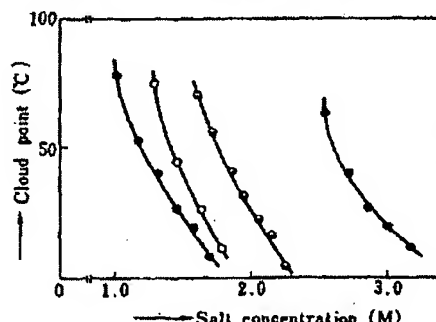


Fig. 6 The cloud point of aqueous $R_{11}E_1S$ solutions in the presence of $NaCl$ (○), $MgCl_2$ (●), $CaCl_2$ (○), and $AlCl_3$ (●).

剤のクラフト点に及ぼす EO 鎖と PO 鎖の違いを考える時、ポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドの融点との関連で考察できるであろう。ポリエチレンオキシドは分子量が 500 付近から固化するのに対して¹⁵⁾、ポリプロピレンオキシドは分子量 3000 を超えても液体である。この様に PO 鎖は結晶化し難く、その分だけクラフト点下がると予想され

る。Table-1の結果はこの予測の正しいことを示している。PO付加型アニオン界面活性剤の低いクラフト点は何もNa塩に限ったことではなく、Ca塩でも同様であると考えられる。これが本界面活性剤の耐硬水性が優れている理由であろう。試験したすべての界面活性剤は100mMのCaCl₂濃度まで均一透明溶液である。100mMのCaCl₂はドイツ式硬度で実に $\sim 560^\circ$ に相当し、いかに本界面活性剤の耐硬水性が優れているかがわかる。

次に塩存在下における曇り点現象について述べよう。界面活性剤の曇り点現象とは、温度の上昇や塩濃度の増加によって界面活性剤が液体相として分離する現象である。ミセルが有限の数の界面活性剤分子の集合体であるのに対し、無限に会合した界面活性剤が液体相として分離すれば曇り点現象として現れるのである。ミセルの会合数は塩の存在によって増加するので、塩濃度が非常に高くなり、塩析がすすむと大抵の界面活性剤は曇り点を示すと考えられる。しかしながら、硫酸ドデシルナトリウムやトリメチルオクタデシルアンモニウムクロリドの様な結晶性の良いイオン性界面活性剤の場合、塩析によって(水和)結晶相が分離し、その結果はクラフト点の急激な上昇となって現れる¹⁰⁾。この様な界面活性剤では曇り点を示すまで塩濃度を増加させることができないため、曇り点現象は観察されないものと考えられる。従って、ある界面活性剤が曇り点を示すためには、結晶性が悪く(クラフト点が低く)、かつ塩の添加によるクラフト点の上昇も小さいことが必要であると思われる。非イオン界面活性剤の曇り点現象が著名であるのは、この界面活性剤が上記の条件を満たしているからであろう。アニオン界面活性剤でも、R₁₁E₃S-1/2Caは塩(CaCl₂)の添加によるクラフト点の上昇は小さく、更に高濃度のCaCl₂存在下ではクラフト点以上の温度で液体の界面活性剤相が分離することが知られている¹¹⁾。R₁₁P₁SではR₁₁E₃S-1/2Caより更にクラフト点が低く(結晶性が悪く)、耐硬水性に優れているため、もはやクラフト点すら現れず、曇り点(つまり液体としての相分離)のみが観察されたものと考えられる(Fig.-5)。この様に考えると、PO付加型アニオン界面活性剤のクラフト点の低さや耐硬水性の良さは水への溶解性の高さを意味するものではなく、結晶性の悪さの現れであると解釈される。実際、R₁₁E₃Sの曇り点はR₁₁P₁Sの場合より高い塩濃度で観察され(Fig.-8)。水への溶解性はR₁₁E₃Sの方が良いことを示している。また通常の物質の溶解度に相当するcmcにおいても、アルキルスルファートやアルキルポリオキシエチレンスルファートの方が高い値を示す。この様に、PO付加型アニオン界面活性剤の結晶性の悪さは水への溶解度が低い(cmcが低い)にもかかわらず、クラフト点が低いという界面活性剤として誠に都合のよい性質を示すことがわかる。またカルシウム塩やマグネシウム塩の様な多価金属塩を添加して界面活性剤の性能を増加させることができるのも低いクラフト点の故であることは3.3節で述べた通りである。

二種の界面活性剤を混合したとき、そのクラフト点-組成曲線に三種類あることが現在までに知られている¹²⁾。一つは、ミセル相では二種類の界面活性剤は混ざり合うが結晶相では混ざらない場合で、一つの共融点(eutectic point)を持つ曲線となる¹³⁾⁻¹⁴⁾。二つ目はミセル相、結晶相共に混ざる(結晶相では固溶体を作る)場合で、クラフト点は組成と共に単調に変化する¹⁵⁾。そして第三番目の曲線はある組成で極大の現れるものであり、二種の界面活性剤が結晶相中で分子間化合物を形成する場合である¹⁶⁾。今回のクラフト点-組成曲線(Fig.-3及びFig.-4)はこの第三番目の場合に相当し、R₁₁NB、R₁₁SBとの混合物では極大が見られる。R₁₁DEAとの混合系では極大は現れず、共融点を有する第一の場合とみなされる。R₁₁DEAについては他のアニオン界面活性剤との混合系でもクラフト点に極大は現れず¹⁷⁾、今回の結果と同様である。アニオン/両性界面活性剤間に分子間化合物が形成されると、表面及び界面張力低下能やあわ立ち力等が増強され¹⁸⁾、実用上有用な系である。今回のPO付加型アニオン界面活性剤の場合も、両性界面活性剤の添加は有効であろうと考えられる。

4.2 cmc

EO付加型イオン性界面活性剤のcmcはEO付加モル数の増加と共に低下し、EO基が疎水基のように振る舞うことはよく知られている¹⁹⁾⁻²⁰⁾。この現象に対し、松本と常盤は理論的考察を行い、定量的説明を与えることに成功している²¹⁾。彼らの理論によれば、EO鎖末端に付いたイオン基は強い電場をEO基に及ぼし、それ故にEO基への水和が妨げられる。実際、常盤と大木はEO付加モル数の小さなR₁₁E₃Sへの水和量が小さいことを報告している²²⁾。水和されないEO基は疎水基として働くのは自然であると考えられ、これがアルキルポリオキシエチレンスルファートのcmcがアルキルスルファートのそれよりも低くなる理由であると考えられる。ここでは彼らの理論を用い、EO基とPO基の相違点を定量的に表すことを試みよう。

彼らの理論によれば、 q モルのEO基が付加したR_nE_qSのcmcは式(1)で表される²¹⁾。

$$\log \text{cmc}_q = A \cdot q - B \sum_{i=1}^q \frac{1}{3^i} + C \quad (1)$$

ここでA, B, Cは定数であり、次の様な内容を有している。

$$\begin{cases} A = 4q_{\text{EO}}/2.303 RT \\ B = KZ_{\text{EO}}/2.303 RT \\ C = (4G_{\text{EL}} + 4G_{\text{HC}})/2.303 RT \end{cases}$$

第 30 巻 第 9 号 (1981)

571

ここで使用した記号は次の意味を有する。

$4q_{EO}$: 末端イオン基の影響がない場合、本来 EO 基 1 mol が寄与するミセル化に伴うギブスエネルギー変化

$4G_{EL}$: ミセル化に伴うギブスエネルギー変化の静電的寄与

$4G_{HC}$: ミセル化に伴うギブスエネルギー変化の炭化水素鎖による寄与 (疎水性相互作用の項)

Z : 末端イオン基の価数

e : 電気素量

D : 水の誘電率

b : EO 基 1 個の有効結合長

R : 気体定数

T : 絶対温度

K : 電場が EO 基のギブスエネルギーを上昇させる時の比例定数

さて式 (1) から明らかな様に、定数 C は $q=0$, つまり EO 鎖を有さない界面活性剤 (アルキルスルファート) の cmc の対数に相当している。このことは定数 C の内容が $4G_{EL}$ と $4G_{HC}$ の項から成っていることから明らかである。従って式 (1) は式 (2) となる。

$$\log \frac{cmc_q}{cmc_0} = A \cdot q - B \sum_{i=1}^q \frac{1}{3^i} \quad (2)$$

ここで cmc_0 は $q=0$ (アルキルスルファート) の cmc を意味する。式 (2) の右辺第一項は充分に水和した時の EO 鎖のギブスエネルギーへの寄与であり、第二項はその水和が電場によって妨げられるためにギブスエネルギーが上昇することを表す項である。従って EO 付加型及び PO 付加型アニオン界面活性剤に対し、定数 A と B を求めれば、EO 基と PO 基の差異を定量的に比較できるであろう。定数 A と B は少なくとも 2 つの q の値に対する cmc 値が求まっておれば、連立方程式を解くことによって計算することができる。この計算を行った結果を Table-4 に示す。硫酸ドデシルポリオキシブチレンナトリウム ($R_{12}B_mS$) のデータも文献¹⁾に見られたので、その計算値も一緒に示した。定数

Table-4 Calculated constants A and B in Eq. (2)

Type of Surfactant	A	B
$R_{12}E_4S$	0.0268	0.952
$R_{12}E_7S$	-0.0004	1.45
$R_{12}B_mS$	-0.0458	1.84

The cmc data used for calculation are as follows:

Sodium dodecyl sulfate:	8.2 mM ¹⁾
$R_{12}E_4S$	4.2 mM ¹⁾
$R_{12}E_7S$	3.1 mM ¹⁾
$R_{12}P_1S$	2.69 mM ⁽¹⁻⁴⁾
$R_{12}P_2S$	1.54 mM ¹⁾
$R_{12}B_1S$	1.8 mM ¹⁾
$R_{12}B_2S$	0.8 mM ¹⁾

A は $EO \rightarrow PO \rightarrow BO$ と変化するに従って正から負に転じ、次第に小さな値となる。EO 基に対して A の値が正であるのは、末端イオン基の影響がない本来の EO 基は cmc を上昇させる (親水基として働く) ことを意味している。一方 BO 基の A は負の値を有し、イオン基の影響がなくても疎水基として働くことがわかる。定数 B の値はいずれも正で $EO \rightarrow PO \rightarrow BO$ の順に大きくなる。これは末端をイオン化することによる cmc 低下の程度がこの順序で大きくなることを意味し、それはまた電場の影響によるアルキレンオキシド基からの脱水和がこの順序で大きいことを示唆するものと考えられる。

さて式 (2) を使って、本研究で測定した cmc 値を計算してみよう。PO 基と EO 基の混ざった $R_{12}P_qE_pS$ の cmc ($cmc_{p,q}$) に対して、式 (2) は次の様に書き直せるであろう。

$$\log \frac{cmc_{p,q}}{cmc_0} = A_{PO} \cdot p + A_{EO} \cdot q - B_{PO} \sum_{i=1}^{p+q} \frac{1}{3^i} - B_{EO} \sum_{i=1}^q \frac{1}{3^i} \quad (3)$$

ここで A_{PO} , B_{PO} はおのおの PO 基に対する定数 A , B であり、 A_{EO} , B_{EO} は EO 基に対する値である。Table-4 に挙げた定数を使い、式 (3) から計算した cmc の値を Table-3 に示す。アルキレンオキシド付加モル数の小さな界面活性剤については計算値と実測値の一致は比較的良好であるが、アルキレンオキシド鎖長の長いものについては良くない。その最も大きな理由として式 (1) の定数 C がアルキレンオキシド付加モル数の大きなところで小さくなること、つまり硫酸ドデシルナトリウムの cmc の対数と一致しなくなることが考えられる。実際、常態は $R_{12}E_pS$ ミセルの ζ -ポテンシャルが $0 \leq q \leq 5$ の範囲でほぼ一定であるが、それより大きな q に対して小さくなることを報告している¹¹⁾。本研究に用いた界面活性剤についても同様の現象が起こるとすれば、cmc の測定値が計算値よりも小さくなることは理解できる。次に考えられる理由としてはアルキレンオキシド付加モル数に分布のある点である。理論は単一鎖長の界面活性剤に対して導かれており、鎖長分布を有する界面活性剤に厳密に適用することは困難であろう。この様な点を考慮に入れば、Table-3 の結果は比較的良好に一致していると考えてよいであろう。

最後に、本文の発表を許可された常盤文庫並びに 高麗誠実樹木研究所長に感謝致します。また界面活性剤試料を合成して頂いた当社、和歌山研究所有機化学第 2 研究室の方々にお礼申し上げます。

(昭和 56 年 3 月 27 日受理)

注 1) 本研究で使用した界面活性剤はアニオン基の側から $EO \rightarrow PO$ の順に付加されたものであるが、この順序が逆にれば式 (3) 右辺の第 3 項と第 4 項に修正が必要である。

文 献

- 1) K. Tsuji, N. Saito, T. Takeuchi, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2287 (1980)
- 2) M. Hatō, K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **77**, 378 (1973)
- 3) K. Shinoda, T. Hirai, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1842 (1977)
- 4) J.K. Weil, A.J. Stirton, E.A. Barr, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 167 (1966)
- 5) J.K. Weil, A.J. Stirton, M.V. Nuñez-Ponsosa, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 603 (1966)
- 6) 松田正徳, 河村憲行, 矢野 弥, 木村和二郎, 油化学, **18**, 132 (1969)
- 7) N. Schönfeldt, "Surface Active Ethylene Oxide Adducts", Pergamon Press, London, p. 45 (1969)
- 8) M. Murata, M. Tsunedomi, A. Susaki, K. Tsuji, J. Mino, XII Meeting of the Spanish Committee on Surface Active Agents, Barcelona (1981)
- 9) 岡崎憲司, 辻井 薫, 竹内 節, 第32回コロイド及び界面化学討論会講演予稿集, p. 78, 高知 (1979); K. Tsuji, K. Okahashi, T. Takeuchi, *J. Phys. Chem.*, Submitted for publication
- 10) H.M. Princen, I.Y.Z. Zia, S.G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 99 (1987)
- 11) E. Götts, Proc. 3rd Intern. Cong. Surface Active Agents, Section A, p. 45 (1960)
- 12) F. Tokiwa, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1214 (1968)
- 13) K. Shinoda, "Colloidal Surfactants" (ed. by K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi, T. Isemura), Academic Press, New York (1963), p. 7
- 14) K. Shinoda, P. Becher, "Principles of Solution and Solubility", Marcel Dekker, Inc., New York, (1978), p. 160
- 15) M. Rösch, "Nonionic Surfactants" (ed. by M.J. Schick), Marcel Dekker, Inc., New York (1966), p. 784
- 16) K. Tsuji, J. Mino, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1610 (1978)
- 17) Y. Moroi, T. Oyama, R. Matsuura, *J. Colloid Interface Sci.*, **88**, 103 (1977)
- 18) K. Tajima, A. Nakamura, T. Tsutsui, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **52**, 2060 (1979)
- 19) 松本忠雄, 常盤文克, 第27回コロイド及び界面化学討論会講演予稿集, p. 41 (1974), 秋田
- 20) F. Tokiwa, K. Ohki, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1343 (1967)
- 21) P.H. Elworthy, K.J. Mysels, *J. Colloid Sci.*, **21**, 331 (1966)
- 22) F. Tokiwa, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4331 (1968)